(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102203138 B
(45)授权公告日 2013.05.01

(21)申请号 200980144081.X

(22)申请日 2009.11.02

(30)优先权数据
08168363.3 2008.11.05 EP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.05.04

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2009/064424 2009.11.02

(87)PCT申请的公布数据
WO2010/052179 DE 2010.05.14

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

(72)发明人 M·温特 H·维格尔 H-J·黑内尔 A·克拉默

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
代理人 钟守期 吴晓萍

(51)Int.Cl.
C08F 8/12(2006.01)

(56)对比文件
US 5324792 A,1994.07.28, 摘要.
CN 1286702 A,2001.03.07, 说明书第6页第30行-第7页第15行.
John A. Church et al..Continuous High-Solids Acid Hydrolysis of Biomass in a 11/2-in. Plug Flow Reactor.《Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev》.1981, 第20卷(第2期),371-378.

审查员 黄军生

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

水解含乙烯基甲酰胺单元的聚合物的方法

(57)摘要

通过在酸或碱存在下于水性介质中加热含乙烯基甲酰胺单元的聚合物而水解含乙烯基甲酰胺的聚合物的方法,其中含乙烯基甲酰胺单元的聚合物的水溶液或分散体和碱或酸的水溶液在提高的压力下被连续供给至一个管状反应器,且每当量乙烯基甲酰胺使用0.05至小于一当量的碱或酸,并且该混合物在>100℃至最高达250℃的温度下通过该管状反应器、减压并冷却。

CN 102203138 B

1. 一种通过在酸或碱存在下于水性介质中加热包含乙烯基甲酰胺单元的聚合物而水解包含乙烯基甲酰胺的聚合物的方法，其中包含乙烯基甲酰胺单元的聚合物的水溶液或分散体和碱或酸的水溶液在提高的压力下被连续供给到一个管状反应器，每当量乙烯基甲酰胺使用从 0.1 至小于一当量的碱或酸，并且该混合物在 >100° C 至 250° C 的温度下通过该管状反应器、减压并冷却。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述混合物在 120 至 180° C 的温度下通过该管式反应器。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述管式反应器具有 1:10 至 1:20000 的直径与长度的比率。

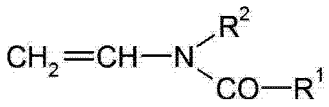
4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述管式反应器具有 1:20 至 1:2000 的直径与长度的比率。

5. 权利要求 1 或 2 的方法，其中该反应混合物以至少近似于活塞流的形式通过该反应器。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中该反应混合物在该管式反应器中的停留时间为 10 秒至 1 小时。

7. 权利要求 1 或 2 的方法，其中包含乙烯基甲酰胺单元的聚合物通过以下物质的聚合获得

（ i ）至少一种下式的单体



(I),

其中 R^1、R^2 为 H 或 C_1 至 C_6 烷基，

以及任选地

（ ii ）至少一种其它的单烯键式不饱和单体以及

任选地

（iii）至少一种其分子中含有至少两个双键的的交联单体。

8. 权利要求 1 或 2 的方法，其中 N- 乙烯基甲酰胺的均聚物被水解。

9. 权利要求 1 或 2 的方法，其中 N- 乙烯基甲酰胺的共聚物被水解。

水解含乙烯基甲酰胺单元的聚合物的方法

[0001] 本发明涉及一种通过在酸或碱存在下于水性介质中加热含乙烯基甲酰胺单元的聚合物而水解含乙烯基甲酰胺单元的聚合物的方法。

[0002] US-A-4,393,174 公开了一种水解包含酰胺侧基团的聚合物的方法，所述聚合物例如 N- 乙烯基甲酰胺和 N- 乙烯基乙酰胺的聚合物。水解在以下条件下实现：在 1 至 2、优选 1.1 至 1.5 当量的碱(例如氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液，基于一当量的待水解的聚合物计)的存在下于 110 至 170℃范围内的温度下进行。该反应的持续时间是 1 小时至 48 小时。

[0003] EP-A-0 071 050 公开了经水解的聚乙烯基甲酰胺，其甲酰基基团被完全水解或以 20-90% 的程度水解形成氨基基团。该水解可在 40 至 180℃的温度下于 0.05 至 1.5 当量的无机酸或碱存在下进行。优选在盐酸水溶液或氢氧化钠溶液中于 70 至 90℃的温度范围内实现。

[0004] US-A-4,623,699 公开了一种通过从包含乙烯基甲酰胺单元的聚合物中消除甲酰基基团而制备包含乙烯基胺单元的粉末状聚合物的方法，其中 N- 乙烯基甲酰胺的粉末状聚合物与气态氢卤酸在不大于 5 重量 % 的水存在下以最高达 200℃的温度反应。

[0005] 根据 EP-A-0 339 371 中公开的方法，包含乙烯醇单元和乙烯基甲酰基单元的共聚物的颗粒(悬浮在甲醇中)在 0.7 至 3、优选 1 至 1.5 当量的碱或酸存在下于 50 至 80℃的温度下水解。水解也可连续进行。

[0006] US-A-4,943,676 公开了一种制备聚乙烯胺的方法，其中聚乙烯基甲酰胺或 N- 乙烯基甲酰胺的共聚物在 15 至 90bar 的压力下于 200 至 320℃的温度下热脱羰。

[0007] US-A-5,401,808 和 US-A-5,324,792 公开了一种三元共聚物和一种制备含乙烯胺、乙烯基甲酰胺和脒单元的三元共聚物的方法，其中聚乙烯基甲酰胺在高于 90℃至低于 175℃的温度下、于包含小于 50 重量 % 的氨或烷基胺的水性介质中水解。调节压力以使反应物在反应条件下总以液相存在。水解后，将氨或胺从水溶液中去除并得到无盐聚合物(salt-free polymer)。

[0008] US-A-5,491,199 公开了含乙烯胺单元的无盐聚合物。所述聚合物通过将含乙烯基甲酰胺单元的聚合物加热至 50 至 220℃的温度下于水性介质中在选自以下物质的催化剂的存在下而获得：元素周期表的Ⅷ族的过渡金属、钒、铬、锰、铜和锌。

[0009] 根据 DE-A-197 10 212 中公开的连续法，N- 乙烯基甲酰胺聚合物的含水粉末在 0.5 至 1.5 当量的酸或碱存在下于 20 至 100℃的温度下在装有至少两个平行的、具有搅拌元件的旋转搅拌轴的反应容器中水解。

[0010] 本发明的目的在于提供另一种制备包含乙烯胺单元的化合物的方法。在部分水解中，该聚合物的水解度应该可再现地调节至一个规定的值并且应当只在非常窄的范围内变化。

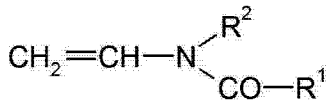
[0011] 该目的，根据本发明，通过一种通过在酸或碱存在下于水性介质中加热包含乙烯基甲酰胺单元的聚合物而水解包含乙烯基甲酰胺单元的聚合物的方法实现，其中包含乙烯基甲酰胺单元的聚合物的水溶液或分散体和碱或酸的水溶液在提高的压力下被连续供给至管状反应器，每当量乙烯基甲酰胺使用 0.05 至小于一当量的碱或酸，并且该混合物在

>100℃至250℃的温度下通过该管状反应器、减压并冷却。

[0012] 包含乙烯基甲酰胺单元的聚合物公开于，例如与现有技术相关而提及的文献中。它们通过以下物质的聚合获得：

[0013] (i) 至少一种下式的单体

[0014]



(I),

[0015] 其中 R^1、R^2 为 H 或 C_1 至 C_6 烷基，

[0016] 以及任选地

[0017] (ii) 至少一种其它的单烯键式不饱和单体以及任选地

[0018] (iii) 至少一种其分子中含有至少两个双键的交联单体。

[0019] 式 I 单体的实例为 N- 乙烯基甲酰胺、N- 乙烯基 -N- 甲基甲酰胺、N- 乙烯基乙酰胺、N- 乙烯基 -N- 甲基乙酰胺、N- 乙烯基 -N- 乙基乙酰胺、N- 乙烯基丙酰胺、N- 乙烯基 -N- 甲基丙酰胺和 N- 乙烯基丁酰胺。组(i)的单体优选单独聚合得到均聚物。优选使用的该组中的单体为 N- 乙烯基甲酰胺(在式 I 中，则 R^1 和 R^2 为 H)。

[0020] 式 I 单体与其它烯键式不饱和单体的共聚物也具有工业重要性。它们可通过以下物质共聚而获得：

[0021] (i) 至少一种 N- 乙烯基甲酰胺与

[0022] (ii) 至少一种其它单烯键式不饱和单体。

[0023] 组(ii)单体的实例为 α，β- 烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_1-C_{30} 烷醇、C_2-C_{30} 烷二醇和 C_2-C_{30} 氨基醇的酯；α，β- 烯键式不饱和一元羧酸的酰胺及其 N- 烷基和 N,N- 二烷基衍生物；α，β- 烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸的腈；乙烯基醇和烯丙基醇与 C_1-C_{30} 一元羧酸的酯；N- 乙烯基内酰胺；二烷基二烯丙基铵卤化物；具有 α，β- 烯键式不饱和双键的含氮杂环；乙烯基芳族化合物；乙烯基卤化物；亚乙烯基卤化物；C_2-C_8 单烯烃及其混合物。

[0024] 合适的有代表性的物质为，例如，(甲基)丙烯酸甲酯(此处还有在下文中，该表示法既指“丙烯酸酯”又指“甲基丙烯酸酯”)、乙基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、乙基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、乙基丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸 1,1,3,3- 四甲基丁酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯及其混合物。

[0025] 适合的组(ii)的另外单体还有 α，β- 烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与氨基醇——优选 C_2-C_{12} 氨基醇——的酯。这些单体可为在胺氮上 C_1-C_8- 单烷基取代或 C_1-C_8 二烷基取代的。例如，适合作为这些酯中酸组分的有丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸酐、马来酸单丁酯及其混合物。优选使用丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物。这些单体包括例如：(甲基)丙烯酸 N- 甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸 N- 甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N- 二甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸 N,N- 二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N- 二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N- 二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸 N,N- 二乙基氨基丙酯和(甲基)丙烯酸 N,N- 二甲基氨基环己酯。

[0026] 适合的组(ii)单体还有上述碱性(basic)化合物与例如以下物质的季铵化产物：

C_1-C_8- 烷基氯化物、C_1-C_8- 二烷基硫酸盐、C_1-C_{16}- 环氧化物或苄基氯。

[0027] 此外适合的组 (ii) 单体有 (甲基) 丙烯酸 2- 羟乙酯、乙基丙烯酸 2- 羟乙酯、(甲基) 丙烯酸 2- 羟丙酯、(甲基) 丙烯酸 3- 羟丙酯、(甲基) 丙烯酸 3- 羟丁酯、(甲基) 丙烯酸 4- 羟丁酯、(甲基) 丙烯酸 6- 羟己酯及其混合物。

[0028] 适合的另外的组 (ii) 单体有丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N- 甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N- 乙基 (甲基) 丙烯酰胺、正丙基 (甲基) 丙烯酰胺、N-(正丁基)(甲基) 丙烯酰胺、叔丁基 (甲基) 丙烯酰胺、正辛基 (甲基) 丙烯酰胺、1,1,3,3- 四甲基丁基 (甲基) 丙烯酰胺、乙基己基 (甲基) 丙烯酰胺及其混合物。

[0029] 此外，适合的组 (ii) 的其它单体有 N-[2-(二甲基氨基) 乙基] 丙烯酰胺、N-[2-(二甲基氨基) 乙基] 甲基丙烯酰胺、N-[3-(二甲基氨基) 丙基] 丙烯酰胺、N-[3-(二甲基氨基) 丙基] 甲基丙烯酰胺、N-[4-(二甲基氨基) 丁基] 丙烯酰胺、N-[4-(二甲基氨基) 丁基] 甲基丙烯酰胺、N-[2-(二乙基氨基) 乙基] 丙烯酰胺、N-[2-(二乙基氨基) 乙基] 甲基丙烯酰胺及其混合物。适合的组 (ii) 单体还有上述化合物与例如 C_1-C_8- 烷基氯化物、C_1-C_8- 二烷基硫酸盐、C_1-C_{16}- 环氧化物和苄基氯的季铵化产物，以及二甲基二烯丙基铵氯化物和二乙基二烯丙基铵氯化物。

[0030] 组 (ii) 单体的其它实例有 α，β - 烯键式不饱和一元羧酸和二羧酸的腈，例如丙烯腈和甲基丙烯腈。组 (ii) 的合适单体还有 N- 乙烯基内酰胺及其衍生物，它们可含有例如一个或多个 C_1-C_6 烷基取代基 (如以上所定义的)。这些单体包括 N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基哌啶酮、N- 乙烯基己内酰胺、N- 乙烯基 -5- 甲基 -2- 吡咯烷酮、N- 乙烯基 -5- 乙基 -2- 吡咯烷酮、N- 乙烯基 -6- 甲基 -2- 哌啶酮、N- 乙烯基 -6- 乙基 -2- 哌啶酮、N- 乙烯基 -7- 甲基 -2- 己内酰胺、N- 乙烯基 -7- 乙基 -2- 己内酰胺及其混合物。

[0031] 另外适合的组 (ii) 单体有 N- 乙烯基咪唑类和烷基乙烯基咪唑类，特别是甲基乙烯基咪唑类，另外适合的组 (ii) 单体有例如 ：1- 乙烯基 -2- 甲基咪唑、3- 乙烯基咪唑 N- 氧化物、2- 和 4- 乙烯基吡啶 N- 氧化物以及这些单体的甜菜碱 (betaine) 衍生物和季铵化产物，以及乙烯、丙烯、异丁烯、丁二烯、苯乙烯、α - 甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、氯乙烯、亚乙烯基二氯、氟乙烯、偏氟乙烯及其混合物。

[0032] 阴离子单体也适合作为组 (ii) 的其它单烯键式不饱和单体。它们可以任选地与上述的中性和 / 或阳离子性单体共聚。

[0033] 该组中阴离子单体的实例有烯键式不饱和 C_3- 至 C_8- 羧酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、二甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、中康酸、柠康酸、亚甲基丙二酸、烯丙基乙酸、乙烯基乙酸和巴豆酸。该组中的合适单体也可为包含磺基基团的单体，例如乙烯基磺酸、丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸、甲代烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸及其烷基取代衍生物以及包含膦基基团的单体 (例如乙烯膦酸)。该组的单体可单独或作为彼此的混合物、以部分或完全中和的形式用于与组 (i) 单体的共聚反应。例如，碱金属或碱土金属的碱、氨、胺和 / 或烷醇胺用于中和。这些物质的实例有氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、氧化镁、氢氧化钙、氧化钙、三乙醇胺、乙醇胺、吗啉、二亚乙基三胺或四亚乙基五胺。

[0034] 上述组 (ii) 单体可以单独或者以任意混合物的形式用于与乙烯基甲酰胺的共聚。通常，它们的用量为 1 至 90mol%，优选 10 至 80mol%，特别优选 10 至 60mol%。例如，特别优选 (i)N- 乙烯基甲酰胺和 (ii) 丙烯腈的共聚物 ；以下物质的共聚物 ：

[0035] (i)N- 乙烯基甲酰胺，

[0036] (ii) 丙烯酸、甲基丙烯酸和 / 或碱金属、碱土金属或其铵盐以及任选地丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈。

[0037] 乙烯基甲酰胺共聚物的其它改性是可能的，通过在共聚中使用其分子中包含至少两个双键的组 (iii) 单体，例如，三烯丙基胺、亚甲基双丙烯酰胺、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三丙烯酸甘油酯、季戊四醇基三烯丙基醚、经丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸至少二酯化的聚亚烷基二醇，或者多元醇例如季戊四醇、山梨糖醇或葡萄糖。组 (iii) 的单体可单独或与至少一种组 (i) 单体或与组 (i) 和 (ii) 中的至少一种单体共聚。如果在聚合中使用上述组中的至少一种单体，则用量基于全部使用的单体计最高达 2mol%，例如 0.001 至 1mol%。

[0038] 此外，为了改性该聚合物，可有利地将上述交联剂的使用与链转移剂的添加相结合。通常，使用 0.001 至 5mol%。可使用所有已知于文献中的链转移剂，例如 ：硫化合物，如巯基乙醇、巯基乙酸 2- 乙基己酯、巯基乙酸和十二烷基硫醇 ；以及次磷酸钠、甲酸和三溴氯甲烷。

[0039] 包含乙烯基甲酰胺单元的聚合物也包括 N- 乙烯基甲酰胺的接枝聚合物，例如 N- 乙烯基甲酰胺在聚亚烷基二醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯甲酰胺、多糖 (例如淀粉)、寡糖或单糖上的接枝聚合物。所述接枝共聚物可通过 N- 乙烯基甲酰胺 (特别是 N- 乙烯基甲酰胺) 于至少一种所述接枝基质 (base) 存在的水性介质中——任选地与可共聚的其它单体一起——的自由基聚合而获得。

[0040] 含乙烯基甲酰胺单元的上述均聚物和共聚物的制备可通过溶液、沉淀、悬浮或乳液聚合实现。优选在水性介质中的溶液聚合。适合的水性介质有水以及水与至少一种水混溶性溶剂——例如醇 (如甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇) ——的混合物。含乙烯基甲酰胺单元的聚合物所具有例如 K 值 (根据 H.Fikentscher 在 5% 浓度的氯化钠水溶液中于 pH 7 和 0.5 重量 % 的聚合物浓度以及 25℃的温度下测定的) 的范围为 20 至 250、优选 50 至 180。

[0041] 为了水解含乙烯基甲酰胺单元的聚合物，首先将它们溶解或分散于水中。水溶液或分散体的聚合物浓度为，例如 1 至 60 重量 %，优选 5 至 45 重量 %。然后将该聚合物溶液与碱或酸的水溶液供给到管状反应器中。这两种组分可彼此分开地计量加入该管状反应器中 ；或者它们优选在进入该管状反应器前混合，例如在混合器中混合。在混合过程中、之后或之前，可任选地添加水以调节待水解溶液的粘度。该溶液的粘度在 20℃的温度下为，例如，在 50 至 20000mPa.s、优选 100 至 7500mPa.s 范围内。在本发明方法的一个实施方案中，将待水解的并含有含乙烯基甲酰胺单元的聚合物和碱或酸的混合物在进入该管状反应器前加热到一定温度，例如从 80 至 100℃。将反应混合物甚至在计量加入反应器前加热至各自的水解温度是特别有利的。然后将该反应混合物泵送入反应器中，并在其中在升高的压力下于 >100℃至 250℃范围的温度下将该反应混合物通过该反应器，所述升高的压力是由温度而导致的并且 / 或者是通过压力产生器 (例如泵) 在外部施加的压力，在所述条件下发生水解。该管状反应器中的压力为，例如，从 1 至 40bar 并且一般在 1.5 至 10bar 的范围。该管状反应器中在水解期间的温度一般为 120℃至 180℃、优选 130℃至 160℃。

[0042] 在用碱水解中，使用例如元素周期表中第一和第二主族的氢氧化物的水溶液，所述氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙或氢氧化钡。优选使用氢氧化钾或

氢氧化钠的水溶液作为碱。水溶液中碱的浓度为，例如，10 至 50 重量 %，优选 20 至 40 重量 %。

[0043] 适合水解的酸为，例如，无机酸（例如卤化氢的水溶液、硫酸、硝酸或磷酸）、或脂族或芳香族的磺酸（例如甲磺酸、苯磺酸或甲苯磺酸）。例如，C_1- 至 C_5- 羧酸（如甲酸、乙酸或丙酸）也适合作为水解用酸。

[0044] 例如，每当量乙烯基甲酰胺使用 0.05 至小于一当量的碱或酸；一般，使用 0.2 至 0.9 当量碱或酸。特别优选氢氧化钠溶液用于水解。

[0045] 泵入管状反应器中的含乙烯基甲酰胺和碱或酸的水性混合物以近似活塞流的形式通过该管状反应器。为了尽可能接近地实现活塞流，该管状反应器具有至少一个混合元件。一般而言，其包括多个（例如 2 至 50、优选 3 至 30 个）混合元件。

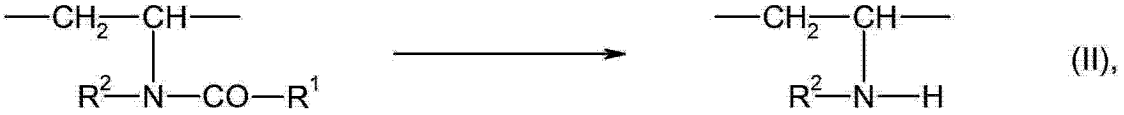
[0046] 将反应混合物连续地通过管状反应器，其中将每单位时间在该反应器的开端处连续供入反应器的量于该管状反应器的末端处连续移除并且减压。表述“连续”也意欲包括反应产物由管状反应器中间歇性去除。反应混合物在管状反应器中的停留时间为，例如 10 秒至 2 小时，优选 1 至 60 分钟。

[0047] 离开该管状反应器的反应混合物可以在减压前或后借助于热交换器冷却，例如至 10 至 80℃范围内的温度。

[0048] 然后可将反应产物中和。如果水解中使用碱，则它用酸中和。将 pH 调至例如 5.0 至 9.0 范围内的一个数值。中和期间所放出的中和热可以被利用，例如，通过将经中和的反应混合物通过热交换器。在本发明的方法中，获得经完全或部分水解的乙烯基甲酰胺，这取决于各自所选择的反应条件。存在于聚合物中的乙烯基甲酰胺单元的水解度为例如 1 至 100mol%。在部分水解的情况下，其一般在 5 至 98、优选 10 至 95mol% 范围内。

[0049] 在水解中，乙烯基胺单元（II）：

[0050]



(II),

[0051] 其中取代基 R^1、R^2 为 H 或 C_1- 至 C_6- 烷基，由包含以聚合单元纳入的式 I 化合物的聚合物形成，其中消除 $-CO-R^1$ 基团。经水解的聚合物的摩尔质量 M_w 为，例如 5000 至 1500 万，一般 10000 至 5 百万（通过光散射法测定）。

[0052] 在本发明的方法中，与以间歇法水解的聚乙烯基甲酰胺相比，水解度只有较小变化的经部分水解的聚乙烯基甲酰胺，可容易地以可重现方式制备。

[0053] 在本发明方法中，优选 N- 乙烯基甲酰胺的均聚物或 N- 乙烯基甲酰胺的共聚物被水解。使用经水解的聚合物，例如，在纸生产过程中作为固定剂（fixing agent）、增强剂（strength agent）、絮凝剂和助留剂。

[0054] 聚合物的 K 值根据 H.Fikentscher，Cellulosechemie，卷 13，58-64 和 71-74（1932），在 5.0% 浓度的氯化钠水溶液中，于 pH 7 和 0.5 重量 % 的聚合物浓度以及 25℃的温度下测定。

[0055] 聚合物的水解度定义为经水解的乙烯基甲酰胺单元的摩尔百分数。它是通过在 pH 3.5 下根据 D.Horn 等，Progr.Colloid&Polymer Sci.，卷 65，251-264（1978）由聚电解质滴定法测定的。

实施例

[0056] 将 20 重量 % 浓度的 K 值 90（M_w 为约 340 000）的 N- 乙烯基甲酰胺均聚物的水溶液的恒定液流和在表中各自表述量的 25% 浓度的氢氧化钠水溶液（以 mol%，基于乙烯基甲酰胺单元计），从存储容器泵入到混合器中。然后将该反应混合物在 15bar 的压力下泵入管状反应器中，其中所述反应混合物在热交换器中已被加热到在表中各自表述的温度并在该温度下进行水解。所使用的管状反应容器具有 160 的长度与直径的比率并且包含 6 个整个分布在该反应器中的混合元件。改变反应混合物通过管状反应器的流速以使在管状反应器的末端处的水解聚合物具有所需的水解度，同样各实施例的水解度在表中表述。在减压并且产物流从管状反应器中排出之后，立即将溶液借助于热交换器冷却到 40℃的温度，并且 30% 浓度的盐酸水溶液以这样一种量添加从而使水解产物的 pH 为 7.0。借助于另外的热交换器，中和的热量最终被除去。反应条件如表中所述。

[0057] 各自获得的产物作为纸的干强剂被测试，并且与以分批法水解的聚乙烯基甲酰胺样品相比较。发现破裂强度（bursting strength）、SCT 值和 CMT 值没有显著差异。性能通过以下方法测定：

[0058] - 破裂强度，根据 DIN ISO 2758（最高达 600kPa）、DIN ISO 2759（从 600kPa）

[0059] -SCT，根据 DIN 54518（短距压缩强度（short span compressive strength）的测定）

[0060] -CMT，根据 DIN EN 23035（抗平压性能 (flat crush resistance) 的测定）

[0061] -DIN EN ISO 7263（实验室瓦楞纸板（laboratory-fluted corrugated board）的抗平压性能的测定）

[0062] 表

[0063]

实施例编号	温度	NaOH的添加量*)	停留时间/水解时间	水解度*)	固体含量
1	140°C	25%	21 min	30%	16%
2	140°C	42%	19 min	50%	18%
3	140°C	80%	25 min	>95%	21%
4	130°C	44%	39 min	50%	18%
5	160°C	38%	10 min	50%	18%

[0064] *) 以 mol%, 基于乙烯基甲酰胺结构单元计